

No English title available.

Patent Number: DE4416476

Publication date: 1995-11-16

Inventor(s): BECKMANN STEFAN DR (DE); EFFENBERGER FRANZ PROF DR (DE); WUERTHNER FRANK ANDREAS DR (MA); STEYBE FELIX DIPLO CHEM (DE)

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested Patent: DE4416476

Application Number: DE19944416476 19940510

Priority Number(s): DE19944416476 19940510

IPC Classification: C07F7/22; C07D409/14; C07D333/36; C07D333/42; C07D333/38

EC Classification: C07D333/34, C07D333/36, C07D333/38, C07D409/12, C07F7/22C2

Equivalents: EP0759924 (WO9530679), JP9512808T, WO9530679

---

#### Abstract

---

The invention pertains to thiophenes of the formula (I), where n is 2 to 6; L<1> and L<2> are hydrogen, optionally substituted C1-C10 alkyl, C3-C7 cycloalkyl or phenyl, or L<1> and L<2> together with the connecting nitrogen atom represent a heterocyclic radical; X and Y are hydrogen, optionally substituted C1-C10 alkyl, C3-C7 cycloalkyl or phenyl; and Z is cyano, hydroxysulfonyl, C1-C10 alkoxy carbonyl, optionally substituted C1-C4 alkylsulfonyl, optionally substituted phenylsulfonyl or a radical of the formula (a), where R<1> is hydrogen or cyano and R<2> and R<3> are cyano, nitro, C1-C10 alkoxy carbonyl, optionally substituted C1-C4 alkylsulfonyl or optionally substituted phenylsulfonyl. The invention also relates to the use of said thiophenes in nonlinear optics, a method for the preparation of bithiophenes, and stannylthiophenes as their intermediates.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 44 16 476 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
**C07F 7/22**

C 07 D 409/14  
C 07 D 333/36  
C 07 D 333/42  
C 07 D 333/38  
// (C07D 409/14,  
333/42,207:04,333:38,  
309:12,241:04)

DE 44 16 476 A 1

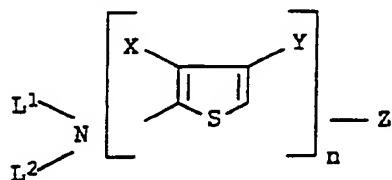
(21) Aktenzeichen: P 44 16 476.9  
(22) Anmeldetag: 10. 5. 94  
(43) Offenlegungstag: 16. 11. 95

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Beckmann, Stefan, Dr., 68167 Mannheim, DE;  
Effenberger, Franz, Prof. Dr., 70597 Stuttgart, DE;  
Wuerthner, Frank Andreas, Dr., Boston, MA; Steybe,  
Felix, Dipl.-Chem., 70569 Stuttgart, DE

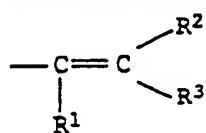
(54) Oligothiophene

(55) Thiophene der Formel



in der  
n 2 bis 6,  
L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes  
C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup>  
zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen  
heterocyclischen Rest,  
X und Y Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes  
C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl und  
Z Cyano, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy carbonyl, gege-  
benenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls  
substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel

stituiertes Phenylsulfonyl stehen,  
deren Verwendung in der nichtlinearen Optik, ein Verfahren  
zur Herstellung von Bithiophenen sowie Stannylthiophene  
als deren Zwischenprodukte.



bedeuten, wonin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Cyano und R<sup>2</sup> und  
R<sup>3</sup> für Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy carbonyl, gegebenenfalls  
substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls sub-

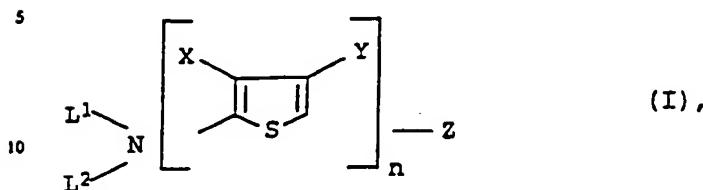
DE 44 16 476 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 95 508 046/145

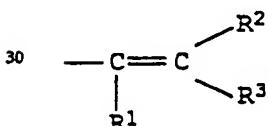
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiophene der Formel I



in der

n 2 bis 6,  
15 L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl das gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morphinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl)piperazinyl, dessen Alkyrest durch Hydroxy, Acryloyloxy, Methacryloyloxy oder Tetrahydropyranloxy substituiert sein kann,  
X und Y unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl und  
Z Cyano, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, dessen Alkyrest gegebenenfalls durch Phenyl oder Fluor substituiert ist, Phenylsulfonyl, dessen Phenylrest gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, oder einen Rest der Formel



35 bedeuten, worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Cyano und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils für Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, dessen Alkyrest gegebenenfalls durch Phenyl oder Fluor substituiert ist, oder Phenylsulfonyl, dessen Phenylrest gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, stehen, deren Verwendung in der nichtlinearen Optik ein Verfahren zur Herstellung von Bithiophenen sowie Stannylthiophene als deren Zwischenprodukte.

40 Aus Angew. Chem., Band 105, Seiten 741 bis 744, 1993, sowie Chem. Phys., Band 173, Seiten 305 bis 314, 1993, sind Oligothiophene bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, Oligothiophene bereitzustellen, die sich vorteilhaft für die Anwendung in polymeren nichtlinear optischen Systemen eignen. Insbesondere sollten solche Oligothiophene große Hyperpolarisierbarkeitswerte, eine gute thermische Stabilität, gute Verträglichkeit mit den in nichtlinear optischen Systemen zur Anwendung kommenden Polymeren sowie gute Filmbildungseigenschaften mit Copolymeren aufweisen.

Alle in den hier genannten Formeln auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in den hier genannten Formeln substituierte Alkylgruppen auftreten, weisen diese in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den hier genannten Formeln substituierte Phenylgruppen auftreten, weisen diese in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, X und Y sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl oder Isodecyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen — vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285). Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Cycloheptyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxypentyl, 6-Hydroxyhexyl, 7-Hydroxyheptyl, 8-Hydroxyoctyl, 9-Hydroxynonyl, 10-Hydroxydecyl, 2-Acryloyloxyethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 2- oder 3-Acryloyloxypropyl, 2- oder 3-Methacryloyloxypropyl, 2- oder 4-Acryloyloxybutyl, 2- oder 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl, 5-Methacryloyloxypentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 9-Methacryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, 10-Methacryloyloxydecyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isoproxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaocetyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl oder 3,6,9-Trioxaundecyl.

Reste L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> sind zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom z. B. 4-Methylpiperazin-1-yl, 4-Ethylpiperazin-1-yl, 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-yl, 4-(2-Acryloyloxyethyl)piperazin-1-yl, 4-(2-Methacryloyloxyethyl)piperazin-1-yl oder 4-(2-Tetrahydropyranoyloxyethyl)piperazinyl-1-yl.

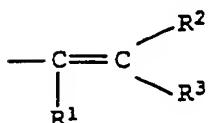
Reste Z, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind z. B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, Benzylsulfonyl, 2-Phenylethylsulfonyl, Fluormethylsulfonyl, Difluormethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Heptafluorpropylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenylsulfonyl, 2,4-Dimethylphenylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropanoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Neopentylloxycarbonyl, tert-Pentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Heptyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, 2-Ethylhexyloxycarbonyl, Isooctyloxycarbonyl, Nonyloxycarbonyl, Isononyloxycarbonyl, Decyloxycarbonyl oder Isodecyloxycarbonyl.

Bevorzugt sind Thiophene der Formel I, in der n 2 bis 4, insbesondere 2, bedeutet.

Weiterhin bevorzugt sind Thiophene der Formel I, in der L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Acryloyloxyalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Methacryloyloxyalkyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidiny, Piperidiny, Morphinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl)piperazinyl, dessen Alkylrest durch Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert sein kann, bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Thiophene der Formel I, in der X und Y jeweils Wasserstoff bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Thiophene der Formel I, in der Z einen Rest der Formel



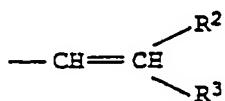
bedeutet, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Besonders bevorzugt sind Thiophene der Formel I, in der L<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und L<sup>2</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Acryloyloxyalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Methacryloyloxyalkyl, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Acryloyloxyalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Methacryloyloxyalkyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidiny, Piperidiny, Morphinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl)piperazinyl, dessen Alkylrest durch Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert sein kann, bedeuten.

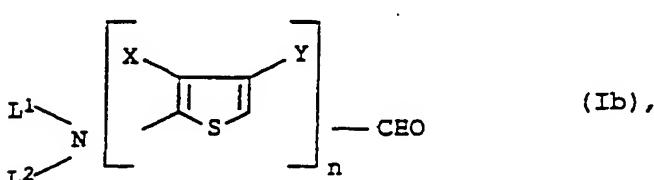
Weiterhin besonders bevorzugt sind Thiophene der Formel I, in der Z Dicyanovinyl oder Tricyanovinyl bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Thiophene der Formel I können z. B. aus Zink-metallierten Thiophenen und Halogen-thiophenen nach an sich bekannten Methoden erhalten werden, wie sie beispielsweise in Angew. Chem. (loc. cit.) beschrieben sind.

Diejenigen Thiophene der Formel I, in der Z den Rest der Formel



bedeutet, können beispielsweise auch so erhalten werden, daß man zunächst die Formylverbindung der Formel Ib

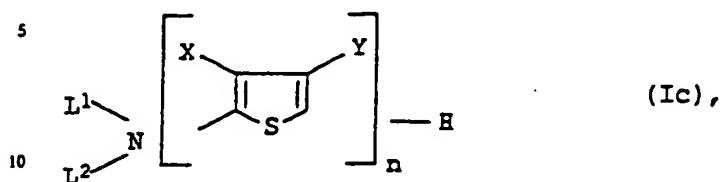


in der n, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, X und Y jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, herstellt und diese dann mit einer CH-aciden Verbindung der Formel IV



in der R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, kondensiert.

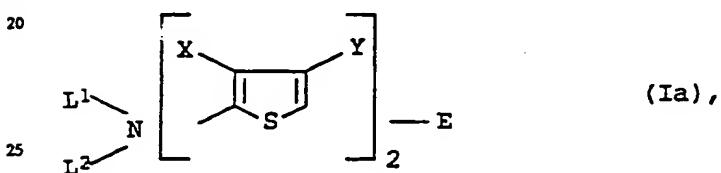
Diejenigen Thiophene der Formel I in der Z Tricyanovinyl bedeutet, können beispielsweise auch so erhalten werden, daß man zunächst die Thiophenverbindung der Formel Ic



in der n, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, X und Y jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, herstellt und diese dann mit Tetracyanoethylen umsetzt.

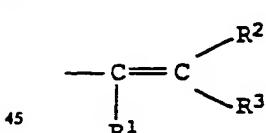
15 Diejenigen Thiophene der Formel I, in der Z Tricyanovinyl bedeutet, können beispielsweise auch so erhalten werden, daß man zunächst die Thiophenverbindung der Formel I, in der Z Dicyanovinyl bedeutet, herstellt und diese mit Cyanwasserstoff und Bleitetraacetat umsetzt.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Herstellung von Thiophenen der Formel Ia

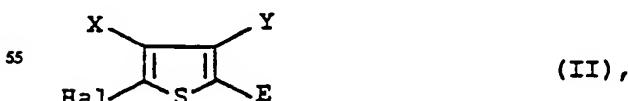


in der

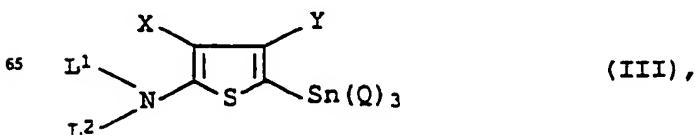
<sup>30</sup> L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkyl)piperazinyl, dessen Alkyrest durch Hydroxy, Acryloyloxy, Methacryloyloxy oder Tetrahydropyranloxy substituiert sein kann,  
<sup>35</sup> X und Y unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl und  
E Wasserstoff, Nitro, Formyl, Cyano, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, dessen Alkyrest gegebenenfalls durch Phenyl oder Fluor substituiert ist, Phenylsulfonyl, dessen Phenylrest gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, oder einen Rest der Formel



bedeuten, worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Cyano und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils für Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, dessen Alkyrest gegebenenfalls durch Phenyl oder Fluor substituiert ist, oder Phenylsulfonyl, dessen Phenylrest gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, stehen, durch Umsetzung eines Halogenthiophens der Formel II



in der Hal Halogen bedeutet und X, Y und E jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit einem metallisierten Thiophen in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators vorteilhaft gelingt, wenn man als metallisiertes Thiophen ein Stannyli thiophen der Formel III



verwendet, in der Q C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet und L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, X und Y jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Hal in Formel II bedeutet, z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Iod.

Geeignete organische Verdünnungsmittel sind z. B. Ether, wie Diethylether, Methyl-tert-butylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran oder Dioxan.

Geeignete Katalysatoren sind z. B. Palladium enthaltende Verbindungen wie Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>], PdCl<sub>2</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>], PdCl<sub>2</sub>[( $\pi$ -Ph<sub>2</sub>PC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe] oder Pd(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/P(O—CH<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, wobei Ph jeweils Phenyl bedeutet.

Je mol Stannylthiophen III verwendet man in der Regel 0,5 bis 2,0 mol, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mol, Halogenthiophen II und 0,01 bis 0,15 mol, vorzugsweise 0,04 bis 0,10 mol, Katalysator.

Bezogen auf das Gewicht an Stannylthiophen III und Halogenthiophen II kommen in der Regel 100 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise 2000 bis 5000 Gew.-%, organisches Verdünnungsmittel zur Anwendung.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man inertes Verdünnungsmittel, Halogenthiophen II und Katalysator vorlegt und zu dieser Mischung das Stannylthiophen III zugibt. Die Umsetzung erfolgt in der Regel bei einer Temperatur von -70 bis 150°C, vorzugsweise 40 bis 70°C.

Danach erfolgt die Aufarbeitung, die beispielsweise so erfolgen kann, daß man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die organische Phase abtrennt, das Verdünnungsmittel abzieht, den Rückstand mit n-Hexan behandelt und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

Ein besonderer Vorteil des neuen Verfahrens liegt darin, daß die Zielprodukte in hoher Ausbeute und guter Reinheit entstehen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Stannylthiophene der obengenannten Formel III.

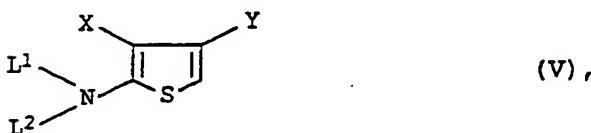
Bevorzugt sind Stannylthiophene der Formel III, in der L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Hydroxalkyl, C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Acryloyloxyalkyl oder C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Methacryloyloxyalkyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidiny, Piperidiny, Morpholiny, Piperaziny oder N-(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl)piperaziny, dessen Alkyrest durch Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert sein kann, bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Stannylthiophene der Formel III, in der X und Y jeweils Wasserstoff bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Stannylthiophene der Formel III, in der L<sup>1</sup> C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl und L<sup>2</sup> C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Hydroxalkyl, C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Acryloyloxyalkyl oder C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Methacryloyloxyalkyl, insbesondere C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Acryloyloxyalkyl oder C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Methacryloyloxyalkyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidiny, Piperidiny, Morpholiny, Piperaziny oder N-(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl)piperaziny, dessen Alkyrest durch Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert sein kann, bedeuten.

Die Stannylthiophene der Formel III sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Thiophenen der Formel I (mit n = 2). Sie sind stabil, isolierbar und dadurch gut handhabbar.

Sie können beispielsweise erhalten werden, in dem man ein Aminothiophen der Formel V



in der L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, X und Y jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, in einem inerten Verdünnungsmittel (z. B. Tetrahydrofuran), zunächst mit einer lithiumorganischen Verbindung (z. B. Butyllithium) umgesetzt und anschließend mit einer Zinnverbindung der Formel VI

HalSn(Q)<sub>3</sub> (VI),

in der Hal Halogen bedeutet und Q die obengenannte Bedeutung besitzt, behandelt.

Die Thiophene der Formel I eignen sich vorteilhaft zur Anwendung in der nichtlinearen Optik.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen sind thermisch stabil und verfügen über besonders große molekulare Hyperpolarisierbarkeitswerte ( $\beta$ ). Außerdem weisen die Farbstoffe eine gute Verträglichkeit mit den in nichtlinear optischen Systemen zur Anwendung kommenden Polymeren sowie gute Filmbildungseigenschaften in Copolymeren auf.

Die Bestimmung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit kann z. B. nach der Solvatochromiemethode (siehe beispielsweise Z. Naturforschung, Band 20a, Seite 1441 bis 1471, 1965, oder J. Org. Chem., Band 54, Seite 3775 bis 3778, 1989, erfolgen. Man bestimmt dabei die Lage der Absorptionsbande einer Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. in Dioxan oder Dimethylsulfoxid. Die Verschiebung der Absorptionsbande ist dann direkt proportional dem  $\beta$ -Wert, d. h. Verbindungen mit großer solvatochromer Verschiebung weisen eine große molekulare Hyperpolarisierbarkeit auf und eignen sich daher gut für die Anwendung in nichtlinear optischen Systemen (siehe beispielsweise Chemistry and Industry, 1. Oktober 1990, Seiten 600 bis 608).

Insbesondere ist hierbei die Eignung der neuen Stoffe in der Nachrichtentechnik, in elektrooptischen Modulatoren (z. B. Mach-Zehnder-Inferometer), in optischen Schaltern, bei der Frequenzmischung oder in Wellenleitern hervorzuheben.

Die erfundungsgemäßen Thiophene der Formel I eignen sich weiterhin zum Färben oder Bedrucken von textilen Materialien. Dies sind beispielsweise Fasern aus Celluloseestern oder Polyester, aber auch aus Polyamiden, oder Mischgewebe aus Polyester und Cellulosefasern.

Die erfundungsgemäßen Thiophene der Formel I eignen sich weiterhin vorteilhaft für die thermische Übertra-

gung von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier mittels einer Energiequelle (s. z. B. EP-A-416 434).

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

5

### A) Herstellung der Stannyliophene

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das eingewogene Aminothiophen wird unter Argon in Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird bei Raumtemperatur innerhalb 10 min eine Lösung von Butyllithium in Hexan zugetropft. Hierbei beobachtet man eine leichte Erwärmung der Reaktionslösung. Man läßt 1 h zur Vervollständigung der Lithierung röhren und kühl die Lösung mit Aceton/Trockeneis auf -70°C ab. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von Trimethylzinnchlorid in Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Man röhrt 4 h bei dieser Temperatur, anschließend läßt man unter Röhren langsam auf Raumtemperatur kommen (16 h).

Die Reaktionsmischung wird auf Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Man vereinigt alle organischen Phasen, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert ab und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer.

Das zurückbleibende braune Öl wird unter Argon unter verminderter Druck destilliert.

20

#### Beispiel 1

##### 2-Pyrrolidino-5-trimethylstannylthiophen

Ansatz:

25 12,3 g (0,008 mol) 2-Pyrrolidinothiophen  
 56 ml (0,088 mol) Butyllithium (1,6 molar)  
 16,0 mg Trimethylzinnchlorid  
 180 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 20,3 g (83%) Stannyliophen als farbloses Öl

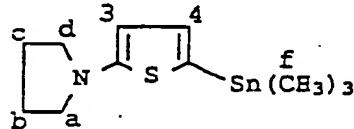
30 Analyse: C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NSSn (314,06)  
 berechnet:  
 C 42,07 H 6,10 N 4,46 S 10,21

gefunden:

35 C 42,08 H 6,20 N 4,47 S 10,43

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Benzol):

40 7,401 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>) = 3,55 Hz, 1H, H<sub>4</sub>)  
 6,361 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>) = 3,45 Hz, 1H, H<sub>3</sub>)  
 3,358 (m, 4H, H<sub>a</sub>, H<sub>d</sub>)  
 1,796 (m, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>)  
 45 0,635 (s, 9H, H<sub>f</sub>)



#### Beispiel 2

##### 2-Dimethylamino-5-trimethylstannylthiophen

Ansatz:

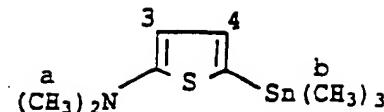
50 5,05 g (0,04 mol) 2-Dimethylaminothiophen  
 27,5 ml (0,044 mol) Butyllithium (1,6 molar)  
 55 7,97 mg (0,04 mol) Trimethylzinnchlorid  
 78 ml Tetrahydrofuran  
 Ausbeute: 9,63 g (83%) Stannyliophen als farbloses Öl

Analyse: C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NSSn (290,02)  
 berechnet:  
 C 37,27 H 5,91 N 4,83 S 11,06  
 gefunden:  
 C 37,50 H 5,97 N 4,85 S 10,93

65

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Benzol):

7,226 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>) = 3,47 Hz, 1H, H<sub>4</sub>)  
 6,307 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>) = 3,46 Hz, 1H, H<sub>3</sub>)  
 2,794 (s, 6H, H<sub>a</sub>)  
 0,506 (s, 9H, H<sub>b</sub>)



5

## B) Herstellung der Bithiophene

10

## Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das eingewogene Halogenthiophen wird zu einer Lösung von Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium in Tetrahydrofuran gegeben, dann über ein Septum das Stannylthiophen zugespritzt. Anschließend erhitzt man die Reaktionslösung auf 60°C. Sie färbt sich schon nach wenigen Minuten tiefrot. Mittels einer dünnenschichtchromatographischen Analyse (DC) kann die Produktbildung zeitlich verfolgt werden. Die Reaktion wird abgebrochen, sobald kein Edukt mehr nachzuweisen ist.

15

Man gießt die Reaktionsmischung in Wasser und gibt solange Ether zu, bis eine deutlich sichtbare Phasengrenze erkennbar ist. Die Wasserphase wird mit mehreren Portionen Methylenchlorid ausgeschüttet, bis keine Färbungen mehr erkennbar sind.

20

Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen und einige Minuten digeriert. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas n-Hexan nachgewaschen, aus Toluol/n-Hexan (1 : 2 v/v) umkristallisiert und im Hochvakuum über Paraffin getrocknet.

25

## Beispiel 3

## 5-Nitro-5'-pyrrolidino-2,2'-bithiophen

30

## Ansatz:

660 mg (2,1 mmol) Stannylthiophen aus Beispiel 1  
 469 mg (1,8 mmol) 2-Nitro-5-iodthiophen  
 64 mg (0,09 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium  
 30 ml Tetrahydrofuran

35

Reaktionsdauer: 40 min

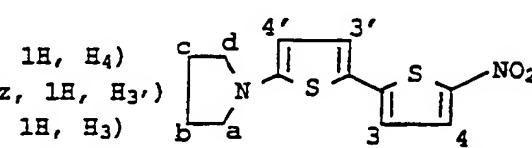
Statt Extraktion erfolgte Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus n-Hexan/Toluol (2 : 1 v/v) gereinigt. Die erhaltenen Kristalle wurden im Hochvakuum über Paraffin getrocknet.

40

Ausbeute: 383 mg (82%) Bithiophen in Form von violetten Kristallen

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

7,760 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>) = 4,44 Hz, 1H, H<sub>4</sub>)  
 7,168 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3'</sub>, H<sub>4'</sub>) = 4,14 Hz, 1H, H<sub>3'</sub>)  
 6,709 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>) = 4,48 Hz, 1H, H<sub>3</sub>)  
 5,726 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3'</sub>, H<sub>4'</sub>) = 4,15 Hz, 1H, H<sub>4'</sub>)  
 3,340 (m, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>)  
 2,083 (m, 4H, H<sub>a</sub>, H<sub>d</sub>)



45

## Beispiel 4

## 5-Dimethylamino-5'-formyl-2,2'-bithiophen

55

## Ansatz:

470 mg (1,62 mmol) Stannylthiophen aus Beispiel 2  
 360 mg (1,62 mmol) 2-Formyl-5-iodthiophen  
 57 mg (0,08 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium  
 35 ml Tetrahydrofuran

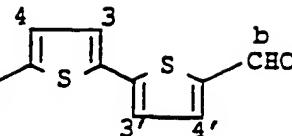
60

Reaktionsdauer: 3 h 30 min

Statt Extraktion erfolgte Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid/n-Hexan (4 : 1 v/v). Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus n-Hexan/Toluol (2 : 1 v/v) gereinigt. Die erhaltenen Kristalle wurden im Hochvakuum über Paraffin getrocknet.

65

Ausbeute: 229 mg (50%) Bithiophen in Form von gelben Kristallen

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):9,753 (s, 1H, H<sub>b</sub>)7,573 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4'</sub>, H<sub>3'</sub>) = 4,03 Hz, 1H, H<sub>4'</sub>) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N7,125 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>) = 4,09 Hz, 1H, H<sub>3</sub>)6,9447 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3'</sub>, H<sub>4'</sub>) = 4,03 Hz, 1H, H<sub>3'</sub>)5,8091 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>) = 4,14 Hz, 1H, H<sub>4</sub>)

10

## Beispiel 5

## 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen

## 15 Ansatz:

8,70 g (0,03 mmol) Stannyliothiophen aus Beispiel 2

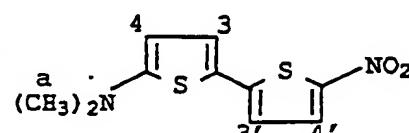
7,64 g (0,03 mmol) 2-Formyl-5-iodthiophen

666 mg (0,9 mmol) Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium

20 400 ml Tetrahydrofuran

Reaktionsdauer: 2 h

Ausbeute: 5,16 g (71%) Bithiophen in Form von grün-violetten Kristallen

25 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):7,766 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4'</sub>, H<sub>3'</sub>) = 4,45 Hz, 1H, H<sub>4'</sub>)7,145 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>) = 4,20 Hz, 1H, H<sub>3</sub>)6,740 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4'</sub>, H<sub>3'</sub>) = 4,44 Hz, 1H, H<sub>3'</sub>)30 5,820 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>) = 4,17, 1H, H<sub>4</sub>)3,025 (s, 6H, H<sub>a</sub>)

## Beispiel 6

## 35 5-(2,2-Dicyanovinyl)-5-dimethylamino-2,2'-bithiophen

## Ansatz:

3,9 g (13,5 mmol) Stannyliothiophen aus Beispiel 2

40 3,85 g (13,5 mmol) 2-(2,2-Dicyanovinyl)-5-iodthiophen

480 mg (0,67 mmol) Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium

210 ml Tetrahydrofuran

Reaktionsdauer: 30 min

Nach Extraktion wurde das Rohprodukt in heißem Toluol gelöst, mit Kieselgel kurz unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Das Kieselgel wurde mit heißem Toluol nachgewaschen. Die organischen Extrakte wurden auf die Hälfte eingeengt. Man löste den Rückstand in der Hitze und ließ langsam auf Raumtemperatur abkühlen. Nach 4 h kristallisierte das Derivat aus. Die Kristalle wurden gesammelt, mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum über Paraffin getrocknet.

Ausbeute: 2,63 g (70%) in Form von blauen Kristallen

50

Analyse: C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (285,39)

berechnet:

C 58,92 H 3,89 N 14,72 S 22,47

gefunden:

55 C 58,97 H 3,88 N 14,58 S 22,26

60

65



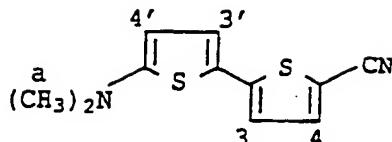
Analyse: C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (234,35)

berechnet:

C 56,38 H 4,30 N 11,95 S 27,37

gefunden:

s C 56,26 H 4,31 N 11,77 S 27,66

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):7,421 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>)= 3,33, 1H, H<sub>4</sub>)7,012 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3'</sub>, H<sub>4'</sub>)= 4,07, 1H, H<sub>3'</sub>)15 6,810 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>) = 3,37, 1H, H<sub>3</sub>)5,782 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4'</sub>, H<sub>3'</sub>) = 4,08, 1H, H<sub>4'</sub>)2,380 (s, 6H, H<sub>a</sub>)

10

15

20

## Beispiel 9

## 5-(2,2-Dicyanovinyl)-5-dimethylamino-2,2'-bithiophen

Ansatz:

25 193 mg (0,382 mmol) 5-Dimethylamino-5'-formyl-2,2'-bithiophen aus Beispiel 4

103 mg (1,641 mmol) Malonodinitril

0,1 ml Piperidin

5 ml Ethanol (abs.)

Das Bithiophen aus Beispiel 4 wurde zusammen mit einem Überschuß an Malonodinitril in Ethanol gelöst und die Base zugefügt. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und die Produktbildung dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Ende der Reaktion wurde in Methylenechlorid aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet, eingeengt und an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Man reinigte das Rohprodukt durch Umkristallisation aus Toluol und trocknete im Hochvakuum über Paraffin.

35 Ausbeute: 178 mg (63%) Bithiophen in Form von blauen Kristallen

## C) Herstellung der Bithiophene zur Anbindung an Polymere

## Beispiel 10

40

## 2-[4-[2-[(Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy]ethyl]piperazino]thiophen

Ansatz:

2,12 g (10 mmol) 2-[4-(2-Hydroxyethyl)piperazino]thiophen

45 4,21 g (50 mmol) 3,4-Dihydropyran (dest.)

2,09 g (11 mmol) p-Toluolsulfonsäure (trocken)

40 ml N,N-Dimethylformamid (abs.)

Das eingewogene Aminothiophen wurde unter Argon in absolutem N,N-Dimethylformamid gelöst und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden unter Röhren zuerst frisch destilliertes 3,4-Dihydropyran und anschließend die reine p-Toluolsulfonsäure zugegeben, wobei teilweise das Tosylat des hydroxysubstituierten Aminothiophens als weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde bei 0°C 10 min gerührt, die Kühlung entfernt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 h hatte sich der Niederschlag gelöst. Die Lösung wurde in ein Gemisch aus 30 ml konz. wäßriger Kochsalzlösung, 30 ml konz. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und 60 ml Wasser gegossen, mehrmals mit Diethylether extrahiert, die organische Phase zweimal mit 40 ml konz. wäßriger Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 30°C mit Hilfe von 30 ml Toluol eingeengt. Das zurückbleibende flexible braune Öl wurde unter Argon unter verminderter Druck destilliert.

55 Ausbeute: 2,01 g (68%) Acetal als farbloses Öl

60

65

DE 44 16 476 A1

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

6,7777 dd (3J (H <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> )	<p>Beispiel 11</p>
--	--------------------

2-[4-[2-[(Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxyethyl]piperazino]-5-trimethylstannylthiophen

Ansatz:

1,26 g (4,23 mmol) Aminothiophen aus Beispiel 10

0,842 g (4,23 mmol) Trimethylchlorstannat

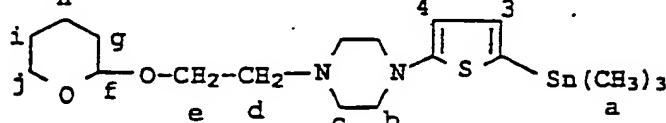
2,91 ml (4,66 mmol) Butyllithium

12 ml Tetrahydrofuran

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung: siehe A) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Stannyliophene

Ausbeute: 1,62 g (84%) Stannyliophen als farbloses Öl

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

6,8691 d (3J (H <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> )	
= 3,57, 1H, H <sub>4</sub> )	
6,2284 d (3J (H <sub>3</sub> , H <sub>4</sub> )	
= 3,52, 1H, H <sub>3</sub> )	
4,6169 m (1H, H <sub>f</sub> )	
3,8874 m (2H, H <sub>j</sub> )	
3,5578 m (2H, H <sub>e</sub> )	
3,1713 m (4H, H <sub>b</sub> )	
2,6767 m (6H, H <sub>c</sub> , H <sub>d</sub> )	
1,7798 m (6H, H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> , H <sub>i</sub> )	
0,3086 s (9H, H <sub>a</sub> )	

Beispiel 12

5-(2,2-Dicyanovinyl)-5-[4-[2-[(Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxyethyl]piperazino]-2,2'-bithiophen

Ansatz:

1,62 g (3,53 mmol) Stannyliophen aus Beispiel 11

1,02 g (3,53 mmol) 2-(2,2-Dicyanovinyl)-5-iodthiophen

126 mg (0,177 mmol) Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium 55 ml Tetrahydrofuran

Reaktionsbedingungen: siehe B) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Bithiophene

Reaktionsdauer: 1 h 30 min

Nach Extraktion wurde unter Argon in heißem Toluol gelöst, mit Kieselgel kurz unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Das Kieselgel wurde heiß mit Toluol unter Zusatz von wenig Methanol nachgewaschen. Die gesammelten Extrakte wurden so lange mit n-Hexan versetzt bis sich ein blau-schwarzer Niederschlag abschied. Man brachte den Niederschlag in der Hitze zur gesättigten Lösung, wobei bei Raumtemperatur das Bithiophen bald kristallisierend ausfiel. Durch Einengen der Mutterlauge konnte eine zweite Charge gewonnen werden. Das blau kristallisierende Produkt wurde aus Toluol/n-Hexan (2 : 1 v/v) ein weiteres Mal kristallisiert. Die Kristalle

wurden gesammelt, mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum über Paraffin getrocknet. Ausbeute: 0,983 g (61%) in Form von schwarz-blauen Kristallen

5	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	<p style="text-align: center;">         h          i      j      k          O      f          e      d          c      b          4'     3'          S      S          3      4          CH=C(CN)<sub>2</sub> </p>
7,6251	(s, 1H, H <sub>a</sub> )	
7,5057	(d, <sup>3</sup> J (H <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> ) = 4,20 Hz, 1H, H <sub>4</sub> )	
7,2284	(d, <sup>3</sup> J (H <sub>3'</sub> , H <sub>4'</sub> ) = 4,16 Hz, 1H, H <sub>3'</sub> )	
6,9773	(d, <sup>3</sup> J (H <sub>3</sub> , H <sub>4</sub> ) = 4,27 Hz, 1H, H <sub>3</sub> )	
6,0463	(d, <sup>3</sup> J (H <sub>4'</sub> , H <sub>3'</sub> ) = 4,28 Hz, 1H, H <sub>4'</sub> )	
4,6147	(m, 1H, H <sub>f</sub> )	
3,8968	(m, 2H, H <sub>j</sub> )	
3,5642	(m, 2H, H <sub>e</sub> )	
3,2369	(m, 4H, H <sub>b</sub> )	
2,6387	(m, 6H, H <sub>c</sub> , H <sub>d</sub> )	
1,6030	(m, 6H, H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> , H <sub>i</sub> )	

### Beispiel 13

#### 5-(2,2-Dicyanovinyl)-5-[4-(2-hydroxyethyl)piperazino]-2,2'-bithiophen

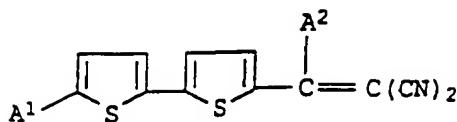
30 Ansatz:  
 0,351 g (0,765 mmol) Bithiophen aus Beispiel 12  
 16 ml Essigsäure  
 8 ml Tetrahydrofuran  
 4 ml Wasser

35 Das als Acetal geschützte Bithiophen wurde mit einem Gemisch aus Essigsäure, Tetrahydrofuran und Wasser (4 : 2 : 1 v/v/v) bei 55°C gerührt und der Reaktionsverlauf mit Hilfe eines Densitometers verfolgt. Nach 10 h destillierte man das Lösungsmittel unter verminderterem Druck bei 30°C ab. Man löste den Rückstand unter Argon in Toluol, versetzte mit Kieselgel, filtrierte unter Zusatz von wenig abs. Methanol heiß ab und wusch den Rückstand solange bis keine intensiven Färbungen des Filtrats erkennbar waren. Die vereinigten organischen Extrakte wurden unter verminderterem Druck eingeengt, aus Toluol/n-Hexan (20 : 1 v/v) kristallisiert, die Kristalle gesammelt und mit n-Hexan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde erneut aus Toluol/n-Hexan (5 : 1 v/v) kristallisiert. Das reine Produkt trocknete man im Hochvakuum über Paraffinschnitzel.

40 Ausbeute: 0,162 g (57%) in Form von blau-schwarzen Kristallen

45 <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  
 7,6314 (s, 1H, H<sub>a</sub>)  
 7,5747 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>) = 4,27 Hz, 1H, H<sub>4</sub>)  
 7,2264 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3'</sub>, H<sub>4'</sub>) = 4,25 Hz, 1H, H<sub>3'</sub>)  
 6,9882 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>) = 4,26 Hz, 1H, H<sub>3</sub>)  
 6,0643 (d, <sup>3</sup>J (H<sub>4'</sub>, H<sub>3'</sub>) = 4,27 Hz, 1H, H<sub>4'</sub>)  
 3,6783 (m, 2H, H<sub>e</sub>)  
 3,3081 (m, 4H, H<sub>b</sub>)  
 2,6864 (m, 6H, H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub>)

In analoger Weise können die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Thiophene der Formel



erhalten werden.

Tabelle 1

Bsp.-Nr.	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>
14	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \end{array}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \end{array}$	CH <sub>3</sub>
16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \end{array}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
17	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \end{array}$	H
18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \end{array}$	CN

Aus den Absorptionsmaxima der einzelnen Farbstoffe, jeweils in Cyclohexan und N,N-Dimethylformamid (DMF) gemessen, wurde die solvatochrome Verschiebung [cm<sup>-1</sup>] bestimmt.  
Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

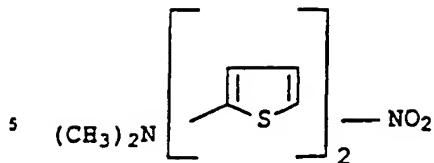
Tabelle 2

Bsp.-Nr.	Farbstoff Nr.	$\lambda_{\max}$ (Cyclohexan) [nm]	$\lambda_{\max}$ (DMF) [nm]	$\epsilon$	$\Delta\bar{v}$ [cm <sup>-1</sup> ]
19	6	535	579	35 000 <sup>a)</sup>	1420
20	7	390	407	23 000 <sup>a)</sup>	1070
21	8	398	420	25 400 <sup>b)</sup>	1320

a) in Cyclohexan

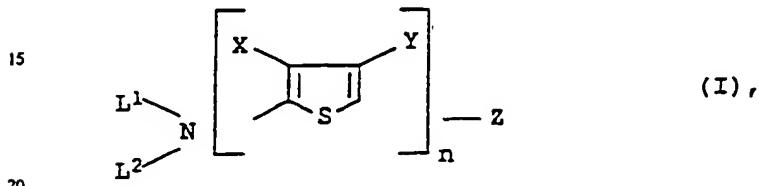
b) in Hexan

Unter Berücksichtigung der integralen Absorption wurden die  $\mu\text{g}\cdot\beta_0$ -Werte auf der Grundlage des Zwei-Niveau-Modells (J. Org. Chem. Band 54, Seiten 3774 bis 3778, 1983) nach der in Z. Naturforschung, Band 20a, Seiten 1441 bis 1471, 1965, beschriebenen Methode bestimmt. Diese betragen  $54,1 \cdot 10^{-79} \text{ C}^2 \text{m}^4 \text{V}^{-2}$  ( $437 \cdot 10^{-48} \text{ esu}$ ) für den in Beispiel 6 beschriebenen Farbstoff, im Vergleich zu  $41,8 \cdot 10^{-79} \text{ C}^2 \text{m}^4 \text{V}^{-2}$  ( $337 \cdot 10^{-48} \text{ esu}$ ) für die Verbindung der Formel

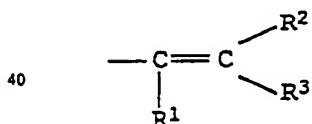


## Patentansprüche

10 1. Thiophene der Formel I



in der  
n 2 bis 6,  
L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl,  
Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Ether-  
funktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie  
verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morphinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl)piperazinyl,  
dessen Alkylrest durch Hydroxy, Acryloyloxy, Methacryloyloxy oder Tetrahydropyranloxy  
substituiert sein kann,  
X und Y unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl,  
Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Ether-  
funktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl und  
Z Cyano, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, dessen Alkylrest gegebenenfalls  
durch Phenyl oder Fluor substituiert ist, Phenylsulfonyl, dessen Phenylrest gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Al-  
kyl substituiert ist, oder einen Rest der Formel



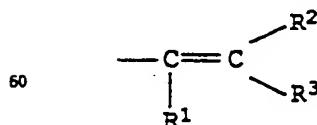
45 bedeuten, worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Cyano und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils für Cyano,  
Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, dessen Alkylrest gegebenenfalls durch Phenyl oder  
Fluor substituiert ist, oder Phenylsulfonyl, dessen Phenylrest gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substitu-  
iert ist, stehen.

2. Thiophene nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n 2 bis 4 bedeutet.

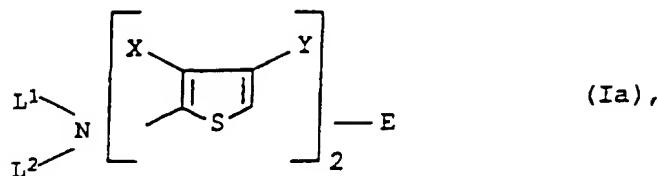
3. Thiophene nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Acryloyloxyalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Methacryloyloxyalkyl oder L<sup>1</sup>  
und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morphinyl, Piperazi-  
nyl oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl)piperazinyl, dessen Alkylrest durch Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy  
substituiert sein kann, bedeuten.

4. Thiophene nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X und Y jeweils Wasserstoff bedeuten.

5. Thiophene nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z einen Rest der Formel



65 bedeutet, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.  
6. Verfahren zur Herstellung von Thiophenen der Formel Ia

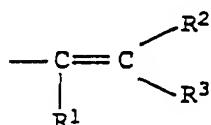


in der

L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morphinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl)piperazinyl, dessen Alkyrest durch Hydroxy, Acryloyloxy, Methacryloyloxy oder Tetrahydropyranloxy substituiert sein kann,

X und Y unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl und

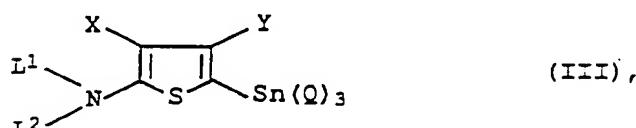
E Wasserstoff, Nitro, Formyl, Cyano, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, dessen Alkyrest gegebenenfalls durch Phenyl oder Fluor substituiert ist, Phenylsulfonyl, dessen Phenylrest gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, oder einen Rest der Formel



bedeuten, worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Cyano und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils für Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, dessen Alkyrest gegebenenfalls durch Phenyl oder Fluor substituiert ist, oder Phenylsulfonyl, dessen Phenylrest gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, stehen,  
durch Umsetzung eines Halogenthiophens der Formel II

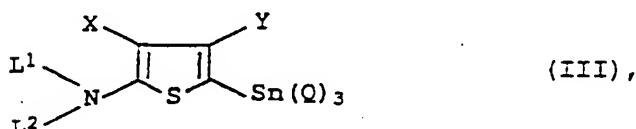


in der Hal Halogen bedeutet und X, Y und E jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit einem metallisierten Thiophen in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als metallisiertes Thiophen ein Stannyliothiophen der Formel III



verwendet, in der Q C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet und L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, X und Y jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

#### 7. Stannyliothiophene der Formel III



in der

Q C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl,

L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen mit dem sie

verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl)piperazinyl, dessen Alkylrest durch Hydroxy, Acryloyloxy, Methacryloyloxy oder Tetrahydropyranyloxy substituiert sein kann, und

5 X und Y unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten.

3. Verwendung der Thiophene gemäß Anspruch 1 in der nichtlinearen Optik.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**